

Transient Capacitance Spectroscopy Study of Deep Levels in α - α' Compounds(過渡容量分光法による α - α' 族化合物半導体中の深い準位の研究)

著者	王 守?
号	2206
発行年	1998
URL	http://hdl.handle.net/10097/7479

氏 名	おう しゅ き 王 守 琦
授 与 学 位	博士 (工学)
学位 授 与 年 月 日	平成10年9月9日
学位授与の根拠法則	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	Transient capacitance spectroscopy study of deep levels in II-VI compounds (過渡容量分光法によるII-VI族化合物半導体中の深い準位の研究)
指 導 教 官	東北大学教授 八百 隆文
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 八百 隆文 東北大学教授 岡 泰夫 東北大学教授 須藤 建 (電総研) 大串 秀世

論文内容要旨

II-VI族化合物半導体は、青色発光素子材料として期待されているが、その発展は、p型不純物のドーピングが困難なため妨げられている。これまでの研究で窒素は最も良いp型ドーパントであるが、禁制帯中の深い準位によってアクセプタが補償され、有効正孔濃度が低く、オーミックコンタクトの製作も困難である。深い準位の研究は応用の面でも物理としても重要である。本研究では、窒素を添加したZnSe及びZnSe/ZnTe:N超格子コンタクト層の電位伝導特性に注目し、有効正孔濃度を低くする主要な準位とp型コンタクト層の正孔の流れを妨げるバリエーを明らかにした。また深い準位研究の有効な手段として、光容量過渡分光法 (photo capacitance transient spectroscopy, PCTS) と電気化学的方法による深い準位プロファイリング技術を開発した。

研究で主に利用した測定法は深い準位に捕まるキャリア濃度に影響されるショットキー接合の容量の変化を測る過渡容量分光法である。そこで、深い準位過渡分光法 (deep level transient spectroscopy, DLTS) と等温容量過渡分光法 (isothermal capacitance transient spectroscopy, ICTS) が多数キャリアのトラップを観測するために使われ、光深い準位過渡分光法 (optical deep level transient spectroscopy, ODLTS) や光等温容量過渡分光法 (optical isothermal capacitance transient spectroscopy, OICTS) が少数キャリアのトラップを観測するために使われた。

本論文の研究内容の部分は、3部にわかれている。

(1) 窒素添加のp型ZnSe中の深い準位による自己補償効果の研究

窒素添加のp型ZnSeは、禁制帯中の深い準位によってアクセプタが補償され、有効正孔濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ までに制限されている。この自己補償効果を解明するために、多くの研究者は光学的な手段でアクセプタを補償する可能性のある準位を調べたが、観測手段に限られ各準位の密度が知られていないため、自己補償効果を起こす主要な準位はまだ明らかにされていない。

本研究でODLTS測定によって電子のトラップ準位を観測し、はじめて電子のトラップ準位の密度を求めることに成功した。図1はZnSe:NサンプルのODLTSスペクトルである。この図の中のピーク位置において、 $56 \pm 5 \text{meV}$ の活性化エネルギーを持つ電子トラップが観測され、また、ピークの高さからその密度は

$N_d = 2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と求められた。

さらに、この電子トラップのエネルギー準位を調べるために、光容量過渡分光法 (PCTS)という新しい測定法を開発した。図2は同じサンプルのPCTSスペクトルである。この方法を利用して、はっきりとしたスペクトルを得、 $E_d E_v$ を求めた。この値とODLTSによって求められた活性化エネルギーの和は光電流によって求められたバンドギャップと一致している。

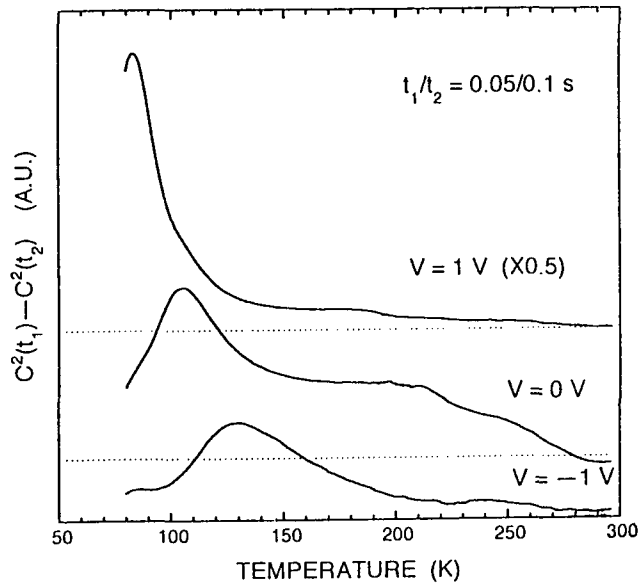


図1 ZnSe:NサンプルのODLTSスペクトルのバイアス依存性、光源はHeCdレーザー

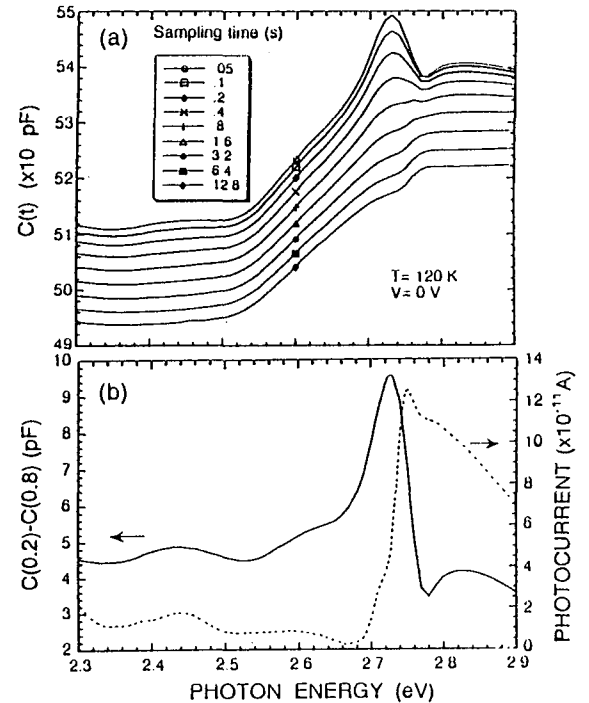


図2 120Kでの(a)過渡容量の光子エネルギー依存性と(b)PCTSスペクトル

ホールトラップを調べるために、DLTSとICTSの測定を行った。その結果、 $540 \pm 0.03 \text{ meV}$ の活性化エネルギーを持つホールトラップが観測され、その密度は $N_t = 2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であることが分かった。Capacitance-voltage (C-V)とODLTS測定の結果に基づいて、アクセプタ密度は $N_a = 8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であることが分かった。一方、添加された窒素原子の密度は (secondary ion mass spectroscopy, SIMS) 測定によって、 $[N] = 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と得られた。従って、観測された三つの準位の密度の合計は窒素原子の密度とよく一致している、つまり $N_d + N_t + N_a = [N]$ が成り立っているとわかる。これは添加された窒素原子が主にこの三つの準位を作っていることを意味している。特に、その中の電子トラップの密度は添加された窒素原子の約27%を占め、同時に発見された正孔トラップの密度に比べてかなり高く、この電子トラップがアクセプタを補償する主要な準位であることが明らかになった。この結果は、有効正孔濃度の向上に向けての指針を与える重要な成果である。

(2) p型コンタクト層電気伝導バリアーの研究

窒素添加のp型ZnSeの有効正孔濃度は低いため、オーミックコンタクトの製作も困難である。実際の発光素子の作製でp型ZnSeに準オーミックコンタクト層としてp型ZnSe/ZnTe:N超格子が使われているが、コンタクト層における電圧降下が大きく、デバイスの寿命に悪影響を及ぼしている。本研究で、DLTSとICTSによ

ってZnSe/ZnTe:N超格子のミニバンドとZnSe価電子帯の間のオフセットを調べ、ホールの流れを妨げるポテンシャルバリアーを観測した。

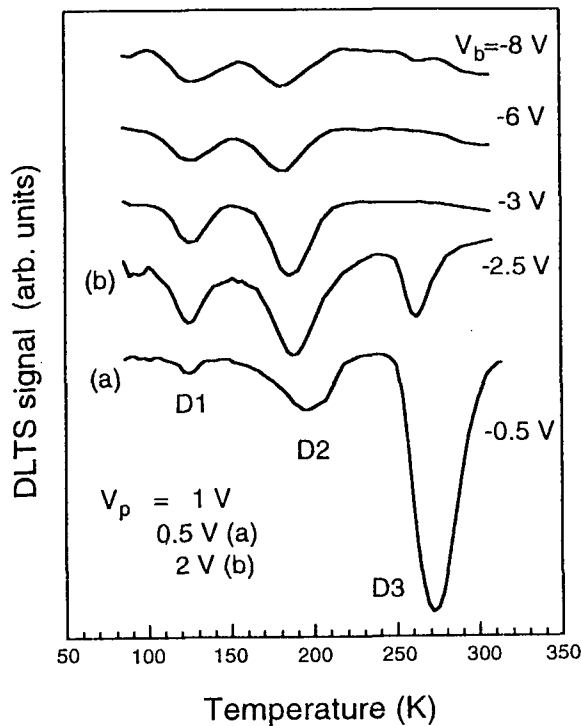


図3 ZnSe/ZnTe:N超格子サンプルのDLTSスペクトルのバイアス依存性

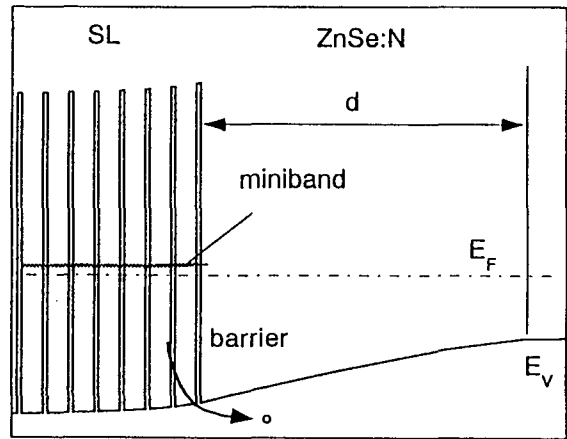


図4 ZnSe/ZnTe:N超格子とZnSe:Nの界面のバンドダイヤグラム

研究で用いたサンプルは n^+ -GaAs基板の上に窒素添加のZnSeバッファ層を成長し、その上にZnSe/ZnTe:N超格子を成長し、さらに窒素添加のZnSeキャップ層を成長し、最後にAuの電極を蒸着したものである。測定の際に、プローブをサンプルの表のAu電極と裏面のInの間に加え、キャリアを垂直方向に流し、容量の過渡過程を利用してキャリアの流れを妨げるバリアーを調べた。図3はDLTSスペクトルのバイアス依存性である。DLTSスペクトルでD1, D2, D3 三つのピークが現れた。Kronig-Penneyモデルによるミニバンドの理論計算とPoisson方程式によるバンドダイヤグラムの理論計算に基づき、三つのピークのそれぞれの起源が分かった。その中で、D1ピークはZnSe/ZnTe:N超格子とZnSe:N層の間のバリアーによるもの、D2ピークはZnSe:N層の中の深い準位によるもの、D3はZnSe/ZnTe:N超格子中の界面状態によるものであるという結論に達した。

特に、D1ピークの起源を解析することによって、ZnSe/ZnTe:N超格子のミニバンドとZnSe:N層の間に $0.28 \pm 0.03 \text{ eV}$ のオフセットの存在が分かった。図4で示されたように、このオフセットによるバリアーが正孔の流れを妨げ、コンタクト層における電圧降下が大きくなり、デバイスの寿命に悪影響を及ぼしていることが明らかになった。この結果は、p型コンタクト層電気伝導特性を向上するために有用な成果である。

(3) 電気化学的方法による深い準位プロファイリング技術の開発とp型ZnSe中の深い準位のプロファイリング

エピタキシャル成長法によって作製された発光素子の成長方向に沿った深い準位の分布は発光素子の性能に大きい影響を与え、発光素子の性能を向上するために深い準位の成長方向分布を調べる必要がある。しかし、成長方向分布の検知手段はまだ報告されていない。

本研究で、電気化学的方法による深い準位プロファイリング技術を開発した。電解液を金属電極の代わりに利用することによって、電気化学エッチングと過渡容量測定を行い、厚いサンプル中の深い準位の成長方向分布を観測することを可能にした。

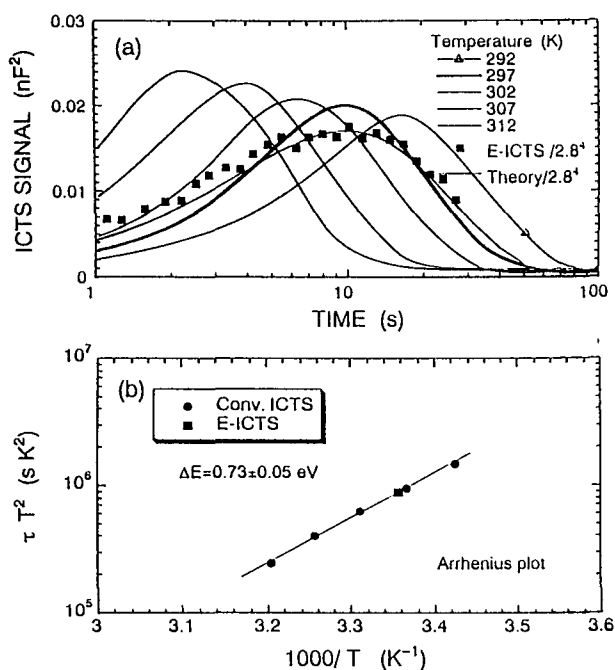


図5 ZnSe:Nサンプルの電気化学的なICTSスペクトルと通常のICTSスペクトル

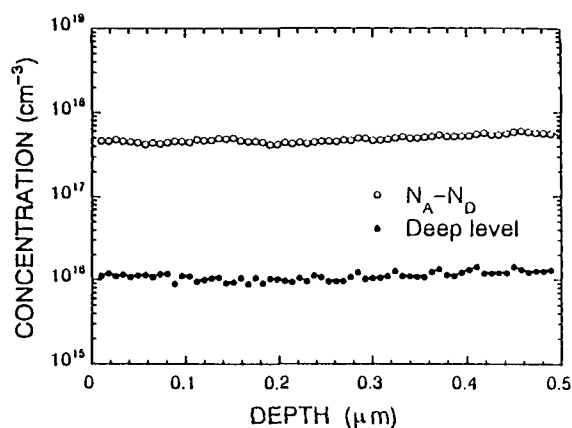


図6 ZnSe:Nサンプルの実効アクセプタとホールトラップのプロファイリング

図5の中の正方形のマックは、電気化学的なICTSスペクトルである。このピークの高さによってホールトラップの密度は $N_t = 1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と推定された。図5は同じZnSe:Nサンプルについて、新しい測定法である電気化学的なICTS法とAu電極を利用する従来のICTS法によって得られたスペクトルを比較したグラフである。ZnSe:Nサンプルの電気化学的なICTSスペクトルと通常のICTSスペクトルである。その結果、両方のピークの高さが一致し、これは二つの方法で得られた深い準位の密度は同じであることを意味している。ここで従来のICTS法の測定は、温度を変えて測ったもので、Arrheniusプロットで直線になり、0.73 eVの活性化エネルギーが求められ。これに対して、電気化学的なICTS測定は、電解液を使うため室温での測定しか出来なかったが、その結果は従来のICTS測定結果のArrheniusプロットの直線に乗り、同じ準位を観測していることを意味している。

最後に、窒素添加のp型ZnSeサンプルの成長方向の実効アクセプタ密度 $N_a - N_d$ と深い準位の密度 N_t のプロファイリングを行い、 $N_a - N_d$ と N_t の成長方向の分布が分かった。図6はこのプロファイリングである。

この方法は深い準位を研究するために有効な方法である。

本論文は、容量過渡分光法を用いる定量的な測定によってII-VI族青色発光素子の作製に不可欠なp型材料の電気伝導特性を制限する主要な原因を明らかにしたものである。材料研究の面で、窒素添加のp型ZnSe中のアクセプタを補償する主要な準位を特定し、p型ZnSe/ZnTe:N超格子におけるホールのバリアーを観測した。測定法の面で、新しい方法としてPCTSと電気化学的方法による深い準位プロファイリング技術を開発した。本研究の成果によって、II-VI族青色発光素子の発展に重要なデータを提供した。

審査結果の要旨

p型添加のII-VI族化合物及びオーミックコンタクトは、II-VI族青色発光素子の作製のために不可欠である。著者はこれまでの研究で最も良いp型ドーパントである窒素を添加したZnSe及びZnSe/ZnTe:N超格子コンタクト層の電位伝導特性に注目し、過渡容量分光法による深い準位の研究によって、有効正孔濃度を低くする主要な準位とp型コンタクト層の正孔の流れを妨げるバリアーを明らかにした。また深い準位研究の有効な手段として、光容量過渡分光法(PCTS)と電気化学的方法による深い準位プロファイリング技術を開発した。本論文は、この研究成果についてまとめたもので、全文6章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景及び目的を述べている。

第2章では、本研究で用いた従来の測定法の原理に関して記述している。

第3章では、窒素添加のp型ZnSeの有効正孔濃度が低い原因を解明するために、窒素濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のサンプル中の正孔と電子のトラップ準位を観測した結果について述べている。その結果、 $56 \pm 5 \text{ meV}$ の活性化エネルギーを持つ電子トラップが観測され、その密度は添加された窒素原子の約27%を占めている。これは正孔トラップの密度よりもかなり高く、この電子トラップがアクセプタを補償する主要な準位であることが明らかになった。この結果は、有効正孔濃度を向上する指針を与える重要な成果である。また、この研究の中で光容量過渡分光法(PCTS)を開発し、少数キャリアのトラップ準位を求めた。

第4章では、ZnSe/ZnTe:N超格子のミニバンドとZnSe価電子帯の間のオフセットを調べ、 $0.28 \pm 0.03 \text{ eV}$ のオフセットの存在が分かった。このオフセットによるバリアーが正孔の流れを妨げ、コンタクト層における電位降下を大きくし、デバイスの寿命に悪影響を及ぼす可能性が明らかになった。この結果は、p型コンタクト層電気伝導を向上するために有用な成果である。

第5章では、エピタキシャル成長法によって作製された発光素子の成長方向の深い準位の分布を観測する電気化学的方法による深い準位プロファイリング技術を開発した。電解液を金属電極の代わりに利用することによって、電気化学エッチングと過渡容量測定を行い、厚いサンプル中の深い準位の深さ分布を観測することを可能にした。この方法は深い準位を研究するために有効な方法である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、過渡容量分光法を用いる定量的な測定によってII-VI族青色発光素子の作製に不可欠なp型材料の電気伝導特性を制限する主要な原因を明確化したものであり、II-VI族青色発光素子の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。